

0- 803132

На правах рукописи

Ганиева

ГАНЕЕВА ЮЛИЯ МУРАТОВНА

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА
НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук**

Казань – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Юсупова Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты: Паренаго Олег Павлович,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
заведующий лабораторией химии нефти

Головки Анатолий Кузьмич,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти СО РАН,
заведующий лабораторией углеводородов и
высокомолекулярных соединений нефти

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



853719

Ляпина Нафиса Кабировна,
доктор химических наук, член-корр. АН РБ, профессор,
Учреждение Российской академии наук Институт
органической химии Уфимского научного центра РАН
главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский государственный университет нефти и газа им.
И. М. Губкина»

Защита состоится « 11 » декабря 2013 года в 14 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д 022.005.01 при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: г. Казань, ул. Арбузова,
8, конференц-зал Института.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8,
ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ученому секретарю совета.

Автореферат разослан « 7 » ноября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Р.Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые компоненты и парафиновые углеводороды (УВ) являются основными структурирующими компонентами нефтяных систем. Увеличение их доли в составе добываемых нефтей при длительной разработке месторождений, а также повышенное содержание в высоковязких нефтях и природных битумах, активно вовлекаемых в разработку в настоящее время, вызывает необходимость учитывать структуру нефтяных систем для разработки эффективных технологий их извлечения, транспортировки и переработки. В России идея коллоидного строения нефтяных систем была выдвинута академиком П.А. Ребиндером, а затем успешно развита профессором З.И. Сюняевым, который для описания нефтяных систем ввел такие понятия как нефтяные дисперсные системы (НДС), сложная структурная единица (ССЕ), экстремальное состояние, регулирование фазовых переходов в нефтяных дисперсных системах. Исследования нефтяных систем с точки зрения их дисперсного строения продолжено Р.З. Сюняевым, Р.З. Сафиевой, Б.П. Туманяном, И.З. Мухаметзяновым, И.Р. Кузеевым, Л.В. Долматовым, Ю.В. Поконовой, Э. Шу, Дж. Спейтом и др. Показано, что фазовое состояние и дисперсная структура нефтяных систем являются определяющими факторами во всех процессах нефтяной технологии и что подобный подход открывает возможности регулирования свойств промежуточных и конечных продуктов во всей технологической последовательности нефтяной промышленности.

Большой вклад в изучение фазового состояния нефтей в пластовых условиях внесли А. Хаммами, Дж. Мансури, К. Леонтаритис, А.К.М. Джамалуддин. Построены фазовые диаграммы состояния нефтей различных химических типов. Выявлена взаимосвязь между изменением надмолекулярной структуры высокомолекулярных компонентов и фазовыми переходами в НДС.

Появление новых методов исследования значительно расширили наши знания о высокомолекулярных компонентах нефти. С разработкой методов высокотемпературной газовой хроматографии и суперкритической жидкостной хроматографии (конец 1980-х годов) в нефтяных системах были обнаружены высокомолекулярные парафиновые УВ (с числом атомов углерода >40) и изучен их состав. Большой вклад в исследование высокомолекулярных парафиновых УВ нефтей внесли зарубежные ученые Р.П. Филп, Дж.М. Молдован, Дж.С. Дель-Рио, Н.К.Тан, Е. Чупарова, С. Фоглер и др. При этом следует отметить, что до настоящего времени роль высокомолекулярных парафиновых УВ в процессах формирования надмолекулярных структур и их влияние на свойства нефтяных дисперсных систем практически не изучены. В России при отсутствии методологических подходов к выявлению и исследованию

высокомолекулярных парафиновых УВ до сих пор их содержание и состав в нефтях многих регионов остаются не охарактеризованными.

За последние 10 лет резко возрос интерес к исследованию нефтяных асфальтенов. Сочетанием современных масс-спектрометрических методов с измерениями молекулярной диффузии определены средняя молекулярная масса и размеры асфальтеновых молекул. Экспериментальными исследованиями О. Маллинса, Н. Лизитцы, Г. Андреатты, И.Н. Евдокимова и др. определены концентрационные интервалы формирования асфальтеновых агрегатов различных иерархических уровней, при которых происходят скачкообразные изменения измеряемых свойств нефтяных систем. Выявлены два основных структурных типа асфальтеновых молекул – «остров» (A1) и «архипелаг» (A2), характеризующихся различными свойствами. В свете новых данных нерешенным остается вопрос о вкладе молекул различных структурных типов в формирование надмолекулярных структур в реальных нефтях и о роли в этом процессе наиболее активных молекул типа A1, склонных к формированию упорядоченных стекинг-структур.

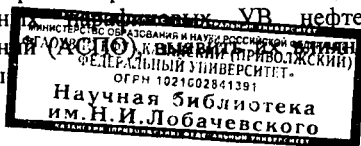
Недостаточная изученность основных механизмов формирования надмолекулярных структур из асфальтенов и высокомолекулярных парафиновых УВ, в том числе полиолефинов, не позволяет до сих пор предупреждать негативные последствия в процессах добычи и переработки нефти, а также создавать, например, высококачественные битумполимерные материалы на основе целенаправленного регулирования фазового поведения нефтяных дисперсных систем.

До настоящего времени единая теория формирования надмолекулярных структур в природных нефтях и продуктах их переработки не разработана, но однозначно установлена взаимосвязь «структура дисперсной фазы - физико-химические и технологические свойства нефтяных систем». Исследования такого рода являются одним из ключевых направлений развития как науки о нефти, так и новых нефтяных технологий.

Целью работы являлось выявление закономерностей формирования упорядоченных надмолекулярных структур высокомолекулярных компонентов нефтей и их влияния на свойства нефтяных дисперсных систем для разработки рекомендаций по повышению эффективности процессов извлечения нефти и получения высококачественных вяжущих материалов на основе битумов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие основные задачи:

- разработать и усовершенствовать методики определения содержания и исследования состава высокомолекулярных нефтяных компонентов;
- изучить состав высокомолекулярных парафиновых УВ нефтей и асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в нефти и на фазовое состояние нефтяной системы



- выявить влияние кристаллической фазы парафиновых УВ, в том числе и полиолефинов, на свойства высококонцентрированных парафин- и асфальтенодержащих нефтяных систем;
- изучить состав асфальтенов различных нефтяных систем с точки зрения содержания в них основных структурных типов молекул – «остров» и «архипелаг», выявить их влияние на формирование упорядоченных надмолекулярных структур на примере модельных нефтяных систем;
- выявить особенности самоорганизации асфальтенов в реальных нефтяных системах и перераспределения высокомолекулярных компонентов в нефти по глубине залегания в продуктивном пласте.

Для решения поставленных задач применены физико-химические методы исследования: комплексный термический анализ (дериватография), газожидкостная хроматография, ЭПР и ЯМР спектроскопия, микрокалориметрия, оптическая и атомная силовая микроскопия, порошковая рентгеновская дифракция, динамическое рассеяние света и др. Для обработки полученных данных использовались методы статистического анализа: кластерный и корреляционно-регрессионный.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

- Определены новые закономерности формирования упорядоченных надмолекулярных структур высокомолекулярных компонентов различных нефтяных дисперсных систем, заключающиеся в выявлении решающей роли n -алканов C_{40} - C_{60} и асфальтеновых молекул с высокой долей конденсированных ароматических структур в процессах самоорганизации парафиновых углеводородов и асфальтенов, учет которых является крайне важным при разработке месторождений высоковязких нефтей, при оценке формирования остаточных запасов нефти длительно разрабатываемых месторождений, а также при создании высококачественных вяжущих материалов на основе битумов.
- Показано, что n -алканы C_{40} – C_{60} соосаждаются с асфальтеновой фракцией. При образовании асфальтосмолопарафиновых отложений n -алканы C_{40} – C_{60} инициируют кристаллизацию n -алканов C_{20} – C_{40} , обуславливая их выделение из нефти в большей степени.
- Впервые в асфальтенах зафиксирован обратимый фазовый переход - образование-разрушение двух слабоупорядоченных фаз в температурных интервалах 100-130 и 130-170°C. Установлено, что ответственными за образование асфальтеновых надмолекулярных структур являются молекулы с высокой долей конденсированных ароматических структур, удаление которых из нефтяной системы предотвращает агрегацию более замещенных асфальтеновых молекул. Показана возможность межмолекулярного взаимодействия асфальтенов с парафиновыми углеводородами с образованием высокотемпературной (130-170°) слабоупорядоченной фазы. Впервые показано, что температурные

интервалы появления жидкокристаллической фазы в асфальтенах зависят от возраста породы-коллектора.

- Предложен методологический подход к типизации нефтей остаточных запасов на основе сравнительного анализа с базовыми характеристиками наименее измененных нефтей для данной стадии разработки месторождения. На основе различий в направлении изменения характеристик химического состава и физико-химических свойств нефтей в динамике разработки с учетом фазового состояния парафиновых УВ, а также геолого-промысловой информации по работе скважин выявлены основные процессы и фазовые переходы, ответственные за изменение состава и свойств извлекаемых нефтей.
- Разработан научно-обоснованный подход к созданию битумполимерных композиций (БПК) с расширенным интервалом пластичности, согласно которому оптимизацию состава БПК следует проводить на основании учета гетерогенности полиолефинового модификатора, степени его кристалличности, а также дисперсного строения битума.
- Впервые на основании комплексного анализа химического и фазового состава добываемых и остаточных нефтей по разрезу башкирского яруса Аканского месторождения зафиксирован подток в залежь легких углеводородных фракций.

Практическая значимость:

- Разработаны методологические подходы к определению состава и содержания высокомолекулярных парафиновых углеводородов и кристаллической фазы из них в нефтях и их дериватах с использованием методов термического анализа, которые используются при обучении студентов Альметьевского государственного нефтяного института.
- Усовершенствована методика определения класса АСПО, согласно которой для более корректного определения содержания твердых парафинов и асфальтенов необходимо учитывать долю кристаллической фазы соосадившихся парафиновых УВ в асфальтеновой фракции.
- Разработан экспресс-метод типизации асфальтосмолопарафиновых отложений по данным термического анализа. По содержанию кристаллической фазы парафиновых УВ АСПО парафинового класса подразделены на 3 типа с различной растворимостью в органических растворителях.
- С использованием разработанной методологии типизации нефтей даны рекомендации в ОАО «Татнефть» для выбора наиболее подходящих технологий повышения нефтеотдачи для ряда конкретных участков Ромашкинского месторождения.
- Оптимизированы рецептуры смесового полиолефинового модификатора марки ТПМ, а также рецептуры высококачественных битумполимерных вяжущих. В качестве показателя контроля качества битумполимерных систем, модифицированных полиолефинами, предложено использовать значение содержания в них кристаллической фазы полиолефина (1,6 мас.

% для битумов типа «золь» и 2,7 мас. % для битумов типа «золь-гель»). Полученные результаты используются при производстве высококачественных кровельных материалов на предприятиях ООО «ТЭПС» и ООО ПО «Киришнефтеоргсинтез».

- По выявленным закономерностям перераспределения высокомолекулярных алкановых УВ и асфальтенов в нефти установлена флюидодинамическая связь нефтеносного пласта башкирского яруса Аканского месторождения в интервале глубин 1252-1277 м, что позволяет рассматривать башкирские отложения на этом участке как единый эксплуатационный объект.
- Идентифицированы процессы образования битумов в продуктивных пластах ряда месторождений Татарстана: осаждение асфальтенов при подтоке более легкой глубинной нефти или осаждение смолисто-асфальтеновых компонентов при резком снижении пластового давления.

На защиту выносятся следующие положения:

- Методологические подходы к изучению химического и фазового состава высокомолекулярных компонентов – парафиновых углеводородов и асфальтенов с использованием методов термического анализа;
- Физико-химические и технологические свойства высококонцентрированных парафин- и асфальтеносодержащих нефтяных систем зависят от содержания, степени кристалличности, а также гетерогенности высокомолекулярных парафиновых углеводородов;
- При структурировании асфальтенов и формировании упорядоченных надмолекулярных структур в нефтяных дисперсных системах определяющую роль играют молекулы типа «остров»;
- Методологический подход к типизации добываемых нефтей на поздней стадии разработки месторождения, заключающийся в сравнении характеристик физико-химических свойств и состава нефти с базовыми характеристиками наименее измененных нефтей;
- Для идентификации физико-химических процессов, происходящих в нефтяной залежи, рекомендуется использовать характеристики состава и свойств высокомолекулярных компонентов нефти;
- Оптимизацию рецептуры смесового модификатора марки ТПМ, а также высококачественных битумполимерных вяжущих рекомендуется проводить на основе оценки содержания в них кристаллической фазы полиолефинов и характеристики дисперсного строения битумов.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты и сформулированные на их основе выводы являются новым крупным научным достижением в химии нефти, которое заключается в установлении новых закономерностей формирования надмолекулярных образований из высокомолекулярных парафиновых углеводородов и асфальтенов, упорядоченных структур в них и их влиянии на свойства нефтяных

дисперсных систем, что является крайне важным при разработке технологий извлечения тяжелых нефтей, а также для создания высококачественных битумполимерных материалов.

Личный вклад соискателя

Автором диссертации сформулированы цели и задачи исследования, разработаны подходы к их решению, проведена интерпретация и обобщение полученных результатов, сформулированы выводы. Все включенные в диссертацию экспериментальные результаты получены лично автором, либо сотрудниками лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ им.А.Е.Арбузова КазНЦРАН н.с. Барской Е.Е., м.н.с. Охотниковой Е.С., аспирантами Халиковой Д.А. и Тухватуллиной А.З. при непосредственном участии автора.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, (Beijing, China, 1998), 49, 55, 56th Annual Technical Meeting of Petroleum Society (Calgary, Canada, 1998, 2004, 2005), SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition (Beijing, China, 2000), II Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005), VII Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2005 (Нижнекамск, 2005), VI-VIII Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2006, 2009, 2012), Международная научно-практическая конференция «Нефтепереработка и нефтехимия – 2006» (Уфа, 2006), 2-ой Международный форум "Актуальные проблемы современной науки" (Самара, 2006), Международная научно-практическая конференция «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение ВВН и ПБ» (Казань, 2007), конференция «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологии» (Москва, 2008), Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2008, 2009, 2011» (Уфа, 2008, 2009, 2011), XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009), Всероссийская конференция «Исследование в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 2009), V Международная научно-техническая конференция «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем» (Москва, 2009), Международная научно-практическая конференции «Нефтепереработка – 2010», (Уфа, 2010), Международная научно-практическая конференция «Увеличение нефтеотдачи – приоритетное направление воспроизводства запасов углеводородного сырья» (Казань, 2011), III Международная конференция «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и

нефтехимической промышленности» (Москва, 2011), SPIE-the International Society for Optical Engineering, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems and Applications IV (Baltimore, USA, 2012), Международная научно-практическая конференция «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение разведки и разработки месторождений» (Казань, 2012), Международная научно-практическая конференция «Проблемы повышения эффективности разработки нефтяных месторождений на поздней стадии» (Казань, 2013), межрегиональная научно-техническая конференция «Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и природных битумов» (Ухта, 2012), III Всероссийская научно-практическая конференция «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (Уфа, 2013), GeoConvention 2013: Integration (Calgary, Alberta, Canada, 2013), XX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2013), Итоговые научные конференции Казанского научного центра РАН (Казань, 2008 – 2012).

Результаты исследований по разработке методологического подхода к типизации остаточных нефтей вошли в основные результаты фундаментальных и прикладных исследований, полученных в 2007 г. и рекомендованные Ученым советом Института в отчет РАН.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 52 работы, в том числе 1 обзор, 1 глава в коллективной монографии, 26 статей в отечественных научных журналах, в том числе в 24 статьи в журналах, рекомендованных экспертным советом ВАК, а также 24 статьи в сборниках материалов Международных и Всероссийских конференций.

Работа выполнена в лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН в соответствии с научным направлением Института по государственным бюджетным темам «Химия и геохимия нефтей и природных битумов, выявление природных и техногенных процессов, связанных с формированием и преобразованием нефтяных месторождений» (№ госрегистрации 01.2003.10099), «Изменение состава и свойств нефти в связи с ее преобразованием в природных и техногенных условиях и создание веществ, регулирующих образование, разрушение и осаждение нефтяных дисперсных систем» (№ госрегистрации 1020.0604062), «Разработка научных основ регулирования физико-химических свойств тяжелых нефтей и природных битумов в технологических процессах их добычи, транспортировки и переработки» (№ госрегистрации 01201253238), «Разработка физико-химических основ технологических процессов добычи, транспортировки и переработки высоковязких нефтей и битумов» (№ госрегистрации 01201352312). Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00487-а, гос.контрактом №КНЦ-615/2 (2008 г.), Программой №14 Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения новых источников

природного и техногенного сырья» 2009-2011 гг., договорами подряда на выполнение НИР на средства бюджета РТ № 08-8.3-207/2005 (Ф) и № 08-8.6-195/2005 (Ф), а также рядом хозяйственных договоров с ОАО «Татнефть», ООО «Урал-Дизайн-ПНП», ОАО «Самара-Нафта».

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 338 страницах машинописного текста, включает 112 рисунков, 73 таблицы и состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, включающего 416 ссылок на отечественные и зарубежные работы.

Автор благодарна сотрудникам ИОФХ КазНЦ РАН д.х.н. Петровой Л.М., к.х.н. Барской Е.Е., к.х.н. Охотниковой Е.С., д.х.н. Коваленко В.И., д.х.н. Губайдуллин А.Т., к.х.н. Морозову В.И. за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов.

Автор выражает искреннюю признательность научному консультанту д.х.н., профессору Юсуповой Т.Н., а также зав. лабораторией д.х.н., профессору Романову Г.В. за всестороннюю поддержку и внимание к работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы основная цель, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен анализ литературных данных по составу и свойствам высокомолекулярных компонентов нефти – парафиновых УВ и асфальтенов - основных кристаллизующихся и агрегирующих компонентов нефти - и их влиянию на свойства нефтяных систем. Основной вклад в изучение состава и свойств парафиновых УВ и асфальтенов внесен коллективами Университета штата Мичиган (США), Университета Альберты (Канада), а также Института химии нефти СО РАН (Томск, Россия).

Выявлены достаточно ограниченный набор методов исследования состава парафиновых УВ, основным из которых является метод высокотемпературной газовой хроматографии, а также большой интерес к разработке новых подходов к исследованию высокомолекулярных парафиновых УВ и их влиянию на процессы кристаллизации более низкомолекулярных гомологов. Обзор современной литературы по асфальтеновой тематике показал, что основными направлениями в исследовании асфальтенов являются изучение их фракционного состава, состава и свойств отдельных фракций, исследование их агрегационного поведения. Установлено, что большая часть выводов о поведении асфальтенов в нефти получена при исследовании растворов асфальтенов в ароматических растворителях или с использованием метода молекулярного моделирования. В свете новых данных о существовании двух основных структурных типов асфальтеновых молекул – А1 и А2 нерешенным остается

вопрос о степени их участия и о роли наиболее активных молекул типа А1 в формировании надмолекулярных структур в реальных нефтяных системах. На основании обобщения литературных данных сформулированы основная цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена разработке методологических подходов к исследованию высокомолекулярных парафиновых углеводородов в нефтяных системах.

Анализ литературы показал, что при исследовании нефтяных систем метод калориметрии используется в основном для определения точки помутнения нефти, а также температуры и энтальпии плавления/кристаллизации парафиновых отложений. Для характеристики парафиновых УВ нефтяных систем метод калориметрии практически не используется. Методика исследования высокомолекулярных парафиновых УВ методом калориметрии отрабатывалась нами на образцах АСПО с нефтепромыслового оборудования месторождений различных регионов, исходя из общепринятого мнения, что АСПО являются концентратом наиболее неустойчивых нефтяных компонентов, в том числе, высокомолекулярных парафиновых УВ. Суть методики заключается в исследовании АСПО и отдельных его компонентов, полученных по схеме рис. 1, табл. 1), методом калориметрии.

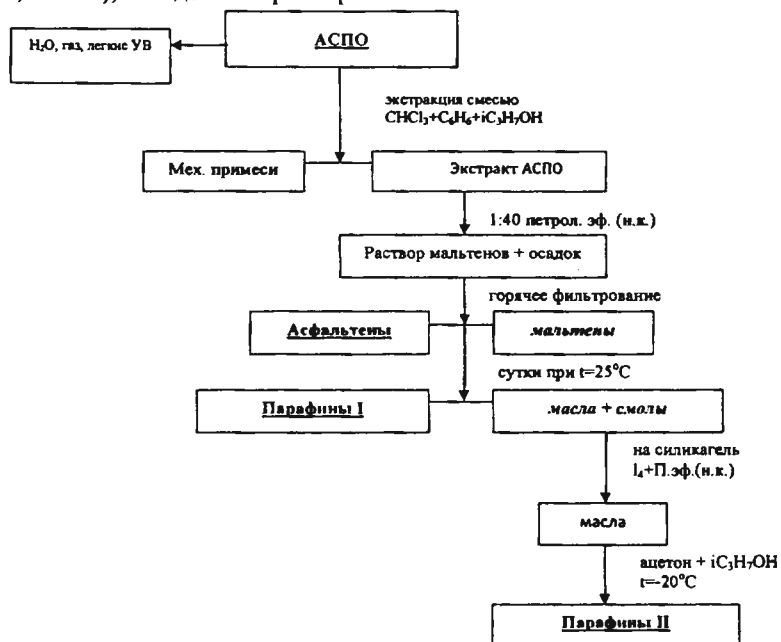


Рис. 1. Схема разделения АСПО на компоненты.

Таблица 1. Компонентный состав образцов АСПО

Таблица 1. Компонентный состав образцов АСН							
№ п/п	Месторождение	№ скв.	Компонентный состав, мас. %				
			Депарафинизированные масла	Смолы	Парафин ы I	Парафин ы II	Асфальтены
ОРЕНБУРГСКАЯ ОБЛАСТЬ							
1	ОНГКМ	1049	27,7	5,0	30,7	35,0	1,6
2	ОНГКМ	10006	27,6	15,3	6,4	8,2	42,5
3	ОНГКМ	1030	5,4	10,2	41,2	8,3	34,9
4	ОНГКМ	157 ТГ	57,0	9,0	13,5	7,7	12,8
5	ОНГКМ	629-а	63,3	5,1	6,5	20,5	4,6
6	ОНГКМ	1059-1	65,5	8,0	6,0	10,2	10,3
7	ОНГКМ	105-2	27,2	10,7	36,9	22,1	3,1
8	ОНГКМ	23-1	39,5	25,7	24,4	9,8	0,6
КЫРГЫЗСТАН							
9	Бешкент	58	37,5	21,4	14,2	21,0	5,9
10	Майли-Су	8	33,6	6,3	34,2	23,1	2,8
11	Майли-Су	52	27,0	17,0	31,9	17,5	6,6
12	Тогап	52	50,4	14,9	13,2	16,3	5,2
13	Майли-Су	18	42,9	7,3	34,2	12,3	3,3
САМАРСКАЯ ОБЛАСТЬ							
14	Мамуринское	7	23,3	3,8	59,6	12,5	0,8
15	Верхне-Гайское	83	51,8	16,9	12,7	15,4	3,2
ТАТАРСТАН							
16	Ромашкинское	6691	39,3	21,5	6,6	30,1	2,5
17	Ромашкинское	6791	61,2	18,8	15,8	0,0	4,2
18	Ромашкинское	9095	15,4	15,6	7,0	58,9	3,1
19	Ромашкинское	14102	22,0	9,7	7,4	57,7	3,2
20	Ромашкинское	18947	34,7	12,3	10,1	39,2	3,7

При определении группового состава АСПО получены твердые компоненты, названные нами Парафины I - осадок из мальтенов, Парафины II – твердые парафины, выделенные из масел, и Асфальтены. Следует отметить, что до настоящего времени согласно общепринятой методике проведения компонентного анализа осадок из мальтенов относят к Асфальтенам.

При исследовании этих компонентов методом калориметрии на кривых теплового потока при охлаждении от 100°C до комнатной температуры зафиксированы экзотермические эффекты, ширина линий которых в ряду Парафины II – Парафины I – Асфальтены уменьшается, а T_{\max} увеличивается (рис. 2, а). Методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и ИК спектроскопии доказана парафиновая природа экзотермических эффектов, в том числе и в Асфальтенах. По данным ГЖХ в ряду Парафины II – Парафины I – Асфальтены уменьшается ширина молекулярно-массового

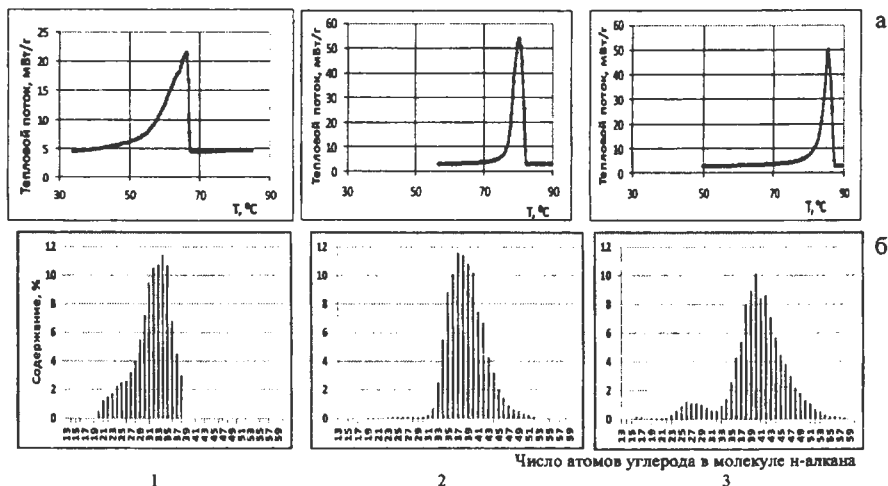


Рис. 2. Кривые теплового потока охлаждения (а) и ММР н-алканов (б) Парафинов II (1), Парафинов I (2) и Асфальтенов (3) АСПО.

распределения (ММР) н-алканов, а его максимум смещается в область больших молекулярных масс (рис. 2, б). Сравнительный анализ данных калориметрии и ГЖХ (рис. 2, а, б) обосновывает возможность в ряде случаев использовать только метод калориметрии для характеристики парафиновых УВ, входящих в состав кристаллической фазы компонентов АСПО.

Зафиксирован факт соосаждения с Асфальтенами наиболее высокомолекулярных парафиновых УВ, которые препаративно невозможно отделить друг от друга. В случае формирования ими кристаллической фазы с помощью метода калориметрии становится возможным определение их доли в составе асфальтенов, а также в составе АСПО. Установлено, что

содержание кристаллической фазы парафиновых УВ в асфальтенах может составлять от следовых количеств до 63% и выше.

Сравнительный анализ содержания кристаллической фазы в АСПО, определенного по данным калориметрии непосредственно самого АСПО, и интегрального содержания кристаллической фазы в компонентах АСПО, рассчитанного с учетом компонентного состава АСПО, выявил хорошую сходимость полученных результатов (табл. 2). Это, скорее всего, свидетельствует о том, что в составе АСПО парафиновые УВ (Парафины I, Парафины II и парафины, сосаждающиеся с асфальтенами) кристаллизуются в виде отдельных ассоциаций, и органическая часть АСПО представляет собой смесь кристаллитов алканов с различными молекулярными массами и температурами плавления.

Таблица 2. Данные калориметрии образцов АСПО

№ п/п	$T_{пл},$ °C	$\Delta H_{пл},$ Дж/г	$T_{кр},$ °C	$\Delta H_{кр},$ Дж/г	Содержание кристаллической фазы в АСПО, %	Интегральное содержание кристаллической фазы в компонентах АСПО, %
2	74,6	99,7	69,9	-96,7	46,9	47,4
4	67,7	56,5	64,8	-54,5	25,7	26,2

Таким образом, предлагаемая методика исследования АСПО позволила выделить и охарактеризовать с помощью метода калориметрии состав и содержание трех ассоциаций кристаллизующихся парафиновых УВ, различающихся по молекулярной массе и температурам плавления. Доказательство парафиновой природы твердого осадка из мальтенов - Парафинов I, а также учет сосадившихся с асфальтенами парафиновых УВ с возможным определением их количества методом калориметрии позволяет более точно определять класс АСПО, который, как известно, определяется на основании компонентного состава АСПО и определяет выбор реагентов - растворителей и диспергаторов АСПО.

Процедура определения компонентного состава АСПО с целью определения содержания высоко- и низкомолекулярных парафиновых УВ является достаточно трудоемкой и длительной по времени. Встает вопрос экспресс-оценки состава парафиновых УВ АСПО. По аналогии с разработанной ранее идентификацией нефтей по данным термического анализа (Юсупова Т.Н. и др. *Нефтехимия*, 4, 254(1999)), нами предлагается использовать этот же метод для идентификации состава АСПО. На кривых термического анализа АСПО, также как и для нефтей, выделяются три основные стадии термоокислительной деструкции (рис. 3), на основании которых, по аналогии с нефтями, рассчитаны показатели $F = \Delta m1/(\Delta m2 + \Delta m3)$ и $R = \Delta m2/\Delta m3$.

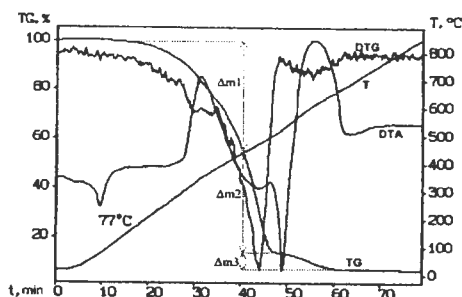


Рис. 3. Характерные кривые термического анализа образца АСПО.

С использованием метода корреляционного анализа для исследуемых образцов АСПО выявлены наиболее значимые взаимосвязи параметров термического анализа с параметрами calorimetрии и компонентного состава, что позволяет на основании только данных термического анализа оценивать химический и фазовый состав АСПО. Показано, что параметр F характеризует содержание масел в АСПО (коэффициент корреляции 0,73). Параметр P наиболее значимо связан с содержанием в АСПО кристаллической фазы парафиновых УВ (коэффициент корреляции 0,77) и с содержанием высокомолекулярных парафиновых УВ – Парафинов I и парафиновых УВ, соосаждающихся с асфальтенами, максимум ММР n -алканов которых приходится на C_{40} и выше (коэффициент корреляции 0,74). По параметрам термического анализа коллекция образцов АСПО парафинового класса разделена на 3 кластера (табл. 3).

Таблица 3. Распределение образцов АСПО по кластерам и средние значения данных calorimetрии и компонентного состава кластеров

Параметр	Кластер 1 (образцы №№ 4-6, 8, 9, 12, 17)	Кластер 2 (образцы №№ 1, 7, 10, 11, 13, 15, 16, 20)	Кластер 3 (образцы №№ 2, 3, 14, 18, 19)
F	$0,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
P	$5,6 \pm 1,4$	$8,9 \pm 3,2$	$11,9 \pm 3,7$
$T_{пл}, ^\circ C$	$67,1 \pm 5,1$	$71,3 \pm 3,4$	$77,0 \pm 2,3$
Содержание масел, %	$68,4 \pm 14,9$	$55,4 \pm 8,0$	$29,7 \pm 9,2$
Парафины I, %	$14,2 \pm 8,4$	$31,2 \pm 8,1$	$58,4 \pm 9,9$
Парафины II, %	$14,9 \pm 5,6$	$19,9 \pm 7,4$	$10,9 \pm 3,2$
Содержание кристаллической фазы, %	$17,1 \pm 9,1$	$44,1 \pm 12,6$	$58,5 \pm 9,9$

Таким образом, разработан методологический подход к исследованию высокомолекулярных парафиновых УВ, согласно которому для более

точного определения количества и качественного состава высокомолекулярных парафиновых УВ с числом атомов углерода выше 40 необходимо исследовать асфальтовую фракцию методами ГЖХ и калориметрии. С использованием этого подхода в АСПО идентифицированы три ассоциации парафиновых УВ с различными температурами плавления и интервалами молекулярных масс, что позволяет более корректно проводить классификацию АСПО, а также разработан экспресс-анализ состава парафиновых УВ АСПО с использованием показателей термического анализа.

В третьей главе представлены результаты использования разработанных подходов к исследованию высокомолекулярных парафиновых УВ для изучения состава и свойств высокомолекулярных парафиновых УВ среднепарафинистых (с содержанием твердых парафинов не выше 6 мас.%) и парафинистых (с содержанием твердых парафинов выше 6 мас.%) нефтей из месторождений различных регионов России – Татарстана и Самарской области, а также Кыргызстана, выявления особенностей перераспределения парафиновых УВ между нефтями и АСПО, а также описана разработанная методология типизации добываемых нефтей.

Состав парафиновых УВ нефтей изучен методом ГЖХ. Установлено, что в нефтях присутствуют н-алканы с числом атомов углерода от 12 до 58 (рис. 4). Среднепарафинистые нефти в большинстве случаев характеризуются унимодальным ММР н-алканов (рис. 4.1), высокопарафинистые – полимодальным ММР (рис. 4.2, 4.3), причем с увеличением содержания твердых парафинов в высокопарафинистых нефтях увеличивается доля более высокомолекулярных гомологов.

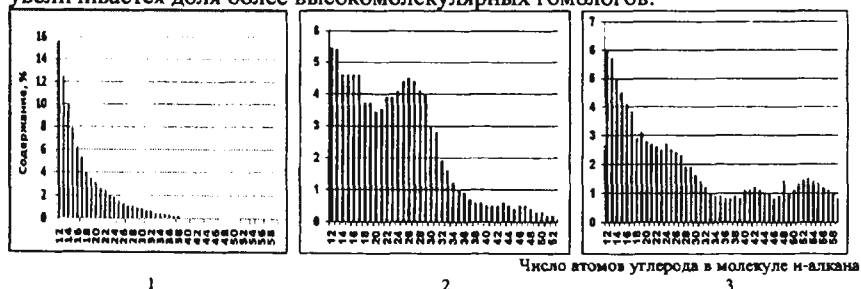


Рис. 4. ММР н-алканов в среднепарафинистой с содержанием твердых парафинов 3,6% (1) и высокопарафинистой с содержанием твердых парафинов 12% (2) и сверхвысокопарафинистой с содержанием парафинов 36,5% (3) нефтях месторождений Самарской области. (Используется классификация нефтей по содержанию твердых парафинов, предложенная Ященко И.Г. Горные ведомости, 7, 26(2011))

В парафинистых нефтях установлено наличие кристаллической фазы парафиновых УВ – на кривых теплового потока охлаждения таких нефтей в области температур 20-50°C зафиксированы экзотермические эффекты кристаллизации твердых парафинов (рис. 5.1, 5.2), что обуславливает их

высокую вязкость в этом температурном интервале. Нефти Ромашкинского месторождения по содержанию твердых парафинов относятся к среднепарафинистым. Однако в результате длительной разработки месторождения методом заводнения в них происходит накопление высокомолекулярных парафиновых УВ, как это можно заметить по появлению второго максимума на ММР н-алканов нефтей в области более высоких молекулярных масс, свойственного парафинистым нефтям (рис. 6). При увеличении доли высокомолекулярных парафиновых УВ (рис. 6.1 – 6.3) в нефти формируются парафиновые кристаллиты, плавление которых становится возможным наблюдать методом калориметрии (рис.5.3).

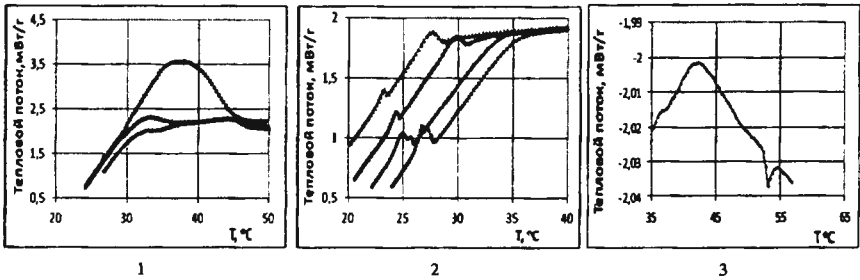


Рис. 5. Кривые теплового потока парафинистых нефтей из месторождений Самарской области (1), Кыргызстана (2) (охлаждение) и Татарстана (3) (нагревание).

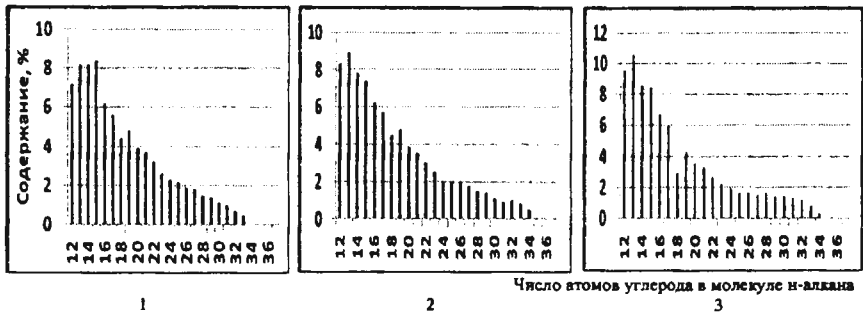


Рис. 6. ММР н-алканов в нефтях Ромашкинского месторождения с содержанием твердых парафинов: 3% (1), 4,5-5,0% (2) и > 6,0 % (3) при увеличении длительности эксплуатации месторождения.

При исследовании твердых парафинов, выделенных из масел нефти согласно ГОСТ 11851-85, метод А, установлено, что по составу и ММР н-алканов твердые парафины из парафинистых нефтей различных месторождений практически не различаются – в них преобладают н-алканы с числом атомов углерода от 16 до 45 с максимумом ММР, приходящимся на 27-30 (рис. 7, а). По данным калориметрии твердые парафины из парафинистых нефтей характеризуются более высокими температурами

кристаллизации ($50-55^{\circ}\text{C}$) по сравнению с твердыми парафинами из среднепарафинистых нефтей ($47-49^{\circ}\text{C}$).

При исследовании асфальтеновой фракции установлено, что с ними соосажаются парафиновые УВ с достаточно широким ММР н-алканов (рис. 7, б). На примере асфальтенов нефтей, добытых из разновозрастных отложений месторождений Самарской области, показано, что с увеличением возраста отложения в асфальтенах уменьшается доля низкомолекулярных н-алканов и увеличивается доля высокомолекулярных гомологов (рис. 8), что, по-видимому, связано с тем, что с увеличением глубины залегания происходит уплотнение асфальтенов и снижение их способности к

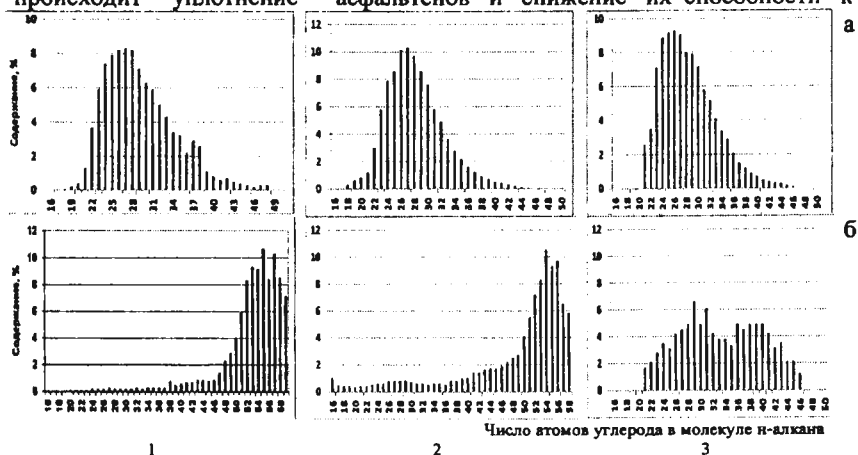


Рис. 7. ММР н-алканов в твердых парафинах из масел (а) и асфальтенах (б) месторождений Кыргызстана (1), Самарской области (2) и Татарстана (3).

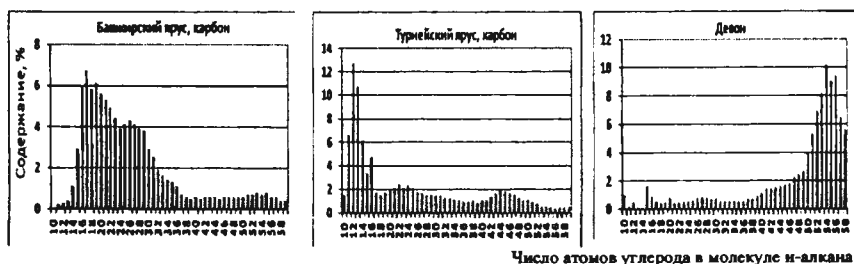


Рис. 8. ММР н-алканов в асфальтенах из нефтей разновозрастных отложений месторождений Самарской области.

окклюдированию низкомолекулярных алкановых УВ, а в нефтях увеличивается доля высокомолекулярных н-алканов, соосажающихся с асфальтенами при стандартной процедуре деасфальтизации.

В асфальтенах из парафинистых нефтей увеличена доля высокомолекулярных н-алканов с числом атомов углерода >40 (рис. 7, б). Методом калориметрии показано, что формирование кристаллической фазы парафиновых УВ в асфальтенах наблюдается только в случае соосаждения с ними н-алканов состава $>C_{40}$ (рис. 9). Содержание кристаллической фазы в асфальтенах из нефтей месторождений Кыргызстана составляет от следов до 2,9%, в асфальтенах из нефтей месторождений Самарской области - от 15,3% до 46,0%. В пересчете на нефть содержание н-алканов состава $>C_{40}$ в нефтях Кыргызстана составит до 0,24%, в нефтях Самарской области - до 1,5%. Высокие температуры кристаллизации (77,6-91,2°C для алканов из асфальтенов нефтей Кыргызстана и 84,0-96,7°C для алканов из асфальтенов - Самарской области) подтверждают соосаждение наиболее тугоплавких УВ нефти.

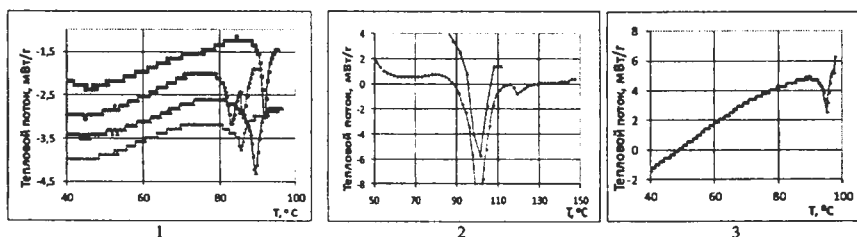


Рис. 9. Кривые теплового потока (нагревание) асфальтенов парафинистых нефтей месторождений Кыргызстана (1), Самарской области (2) и Татарстана (3).

Таким образом, комплексный анализ данных ГЖХ и калориметрии как самой нефти, так и ее компонентов показал, что в парафиновых УВ исследуемых нефтей присутствуют н-алканы от C_{10} до C_{60+} . Углеводородный состав твердых парафинов, выделенных из масел, не характеризует полностью состав твердых парафиновых УВ нефти, так как не учитывает окклюдирование и соосаждение с асфальтенами высоко- и низкомолекулярных гомологов. В связи с этим, более полное изучение состава твердых парафиновых УВ нефти требует исследования углеводородного состава асфальтеновой фракции. Высокомолекулярные парафиновые УВ с числом атомов углерода >40 образуют в асфальтенах кристаллическую фазу, содержание которых впервые предложено оценивать с использованием метода калориметрии.

Сравнительный анализ данных калориметрии и ГЖХ асфальтенов нефтей и соответствующих АСПО показал, что в асфальтенах нефтей присутствуют более высокомолекулярные н-алканы (рис. 10, а), что свидетельствует о том, что, вопреки общепринятому мнению, основная часть наиболее высокомолекулярных н-алканов не выпадает в составе АСПО, а остается диспергированной в нефти.

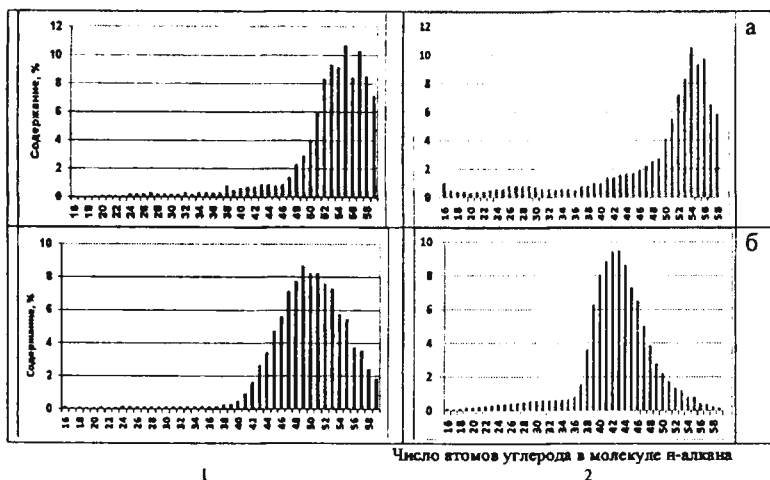


Рис. 10. ММР n-алканов в асфальтенах из нефти (а) и соответствующего АСПО (б) месторождений Кыргызстана (1), Самарской области (2).

Выявленные закономерности перераспределения высокомолекулярных парафиновых УВ и образования кристаллической фазы использованы для разработки методологии типизации нефтей разрабатываемых месторождений. На основании мониторинга химического состава и физико-химических свойств нефтей с учетом выявленных закономерностей фазового поведения высокомолекулярных парафиновых УВ создана методология типизации нефтей разрабатываемых месторождений. Коллекция нефтей (147 проб), добытых методом заводнения из отложений девона Ромашкинского месторождения (Абдрахмановская площадь), методом статистического кластерного анализа по 27 параметрам состава и свойств разделена на 6 кластеров с разной степенью преобразованности химического и фазового составов. Выявлены слабоизмененные нефти, параметры химического состава и физико-химических свойств которых приняты за базовые характеристики и использованы для диагностики состояния нефтей в динамике эксплуатации скважин. Идентифицированы основные процессы, ответственные за изменение состава и свойств нефтей в процессе разработки месторождения методом заводнения: концентрирование смолисто-асфальтеновых компонентов, частичная биodeградация и кристаллизация парафинов, выпадение смолисто-асфальтеновых компонентов, выпадение парафинов, выпадение асфальтосмолопарафиновых веществ (АСПВ).

Выявлена взаимосвязь между степенью измененности нефти и интервалами изменения параметров термического анализа F и P (рис. 11), характеризующими фракционный состав нефти и долю периферийных заместителей в тяжелых конденсированных структурах соответственно.

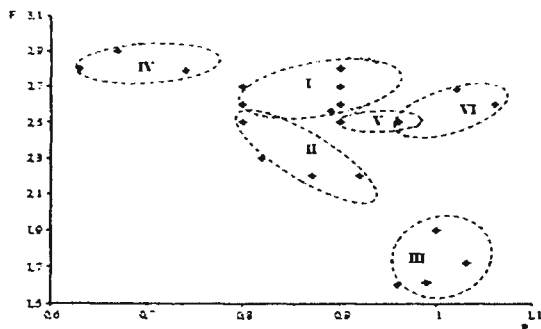


Рис. 11. График идентификации процессов, ответственных за изменение состава нефтей, по показателям термического анализа:

- область I – слабоизмененные нефти;
- область II – концентрирование смолисто-асфальтеновых компонентов;
- область III – частичная биогенная и кристаллизация парафинов;
- область IV – выпадение смолисто-асфальтеновых компонентов;
- область V – выпадение парафинов;
- область VI – выпадение асфальтосмолопарафиновых веществ.

В ходе разработки Ромашкинского месторождения методом заводнения происходит накопление высокомолекулярных парафиновых УВ (рис. 6, рис. 12) и смолисто-асфальтеновых компонентов, периодическое выпадение их из нефтяной системы, приводит к периодическому изменению состава и свойств добываемой нефти.

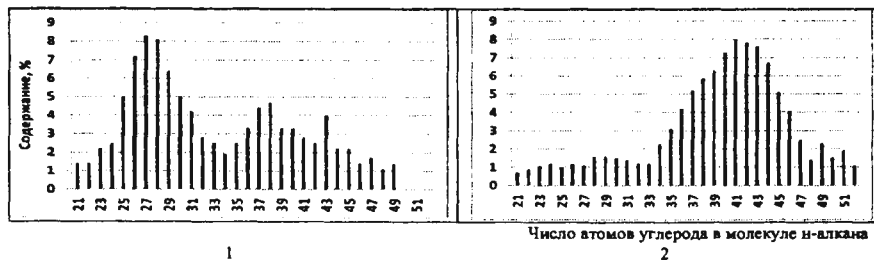


Рис. 12. ММР n-алканов в асфальтенах из проб нефтей, отобранных в динамике разработки Ромашкинского месторождения: в 2005 г (1) и через 2 года (2).

Таким образом, исследование высокомолекулярных n-алканов нефти и асфальтосмолопарафиновых отложений позволило получить более полную информацию об углеводородном составе нефтей, оценить их количественное содержание в нефти, а также выявить особенности кристаллизации и сокристаллизации нефтяных парафиновых УВ. Выявлено влияние возраста вмещающих пород коллекторов и длительного заводнения на состав и температуру плавления кристаллической фазы твердых n-алканов в нефтях.

Значительный практический интерес представляет изучение влияния кристаллической фазы парафиновых УВ на свойства НДС.

В главе 4 обобщены результаты по изучению влияния кристалличес-

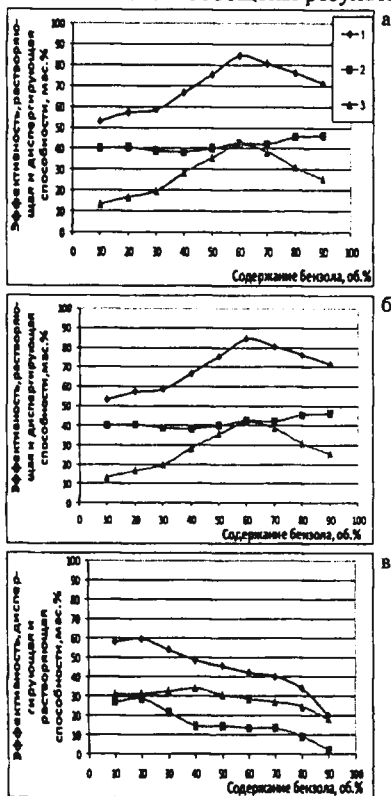


Рис. 13. Зависимости эффективности (1), растворяющей способности (2) и диспергирующей способности (3) бинарных растворителей от соотношения в них петролейного эфира и бензола для образцов АСПО: 1 кластера (на примере образца № 4) (а), 2 кластера (на примере образца № 1) (б) и 3 кластера (на примере образца № 3) (в).

кой фазы парафиновых УВ на свойства высококонцентрированных парафин- и асфальтенсодержащих нефтяных систем с использованием разработанных методических подходов к исследованию парафиновых УВ в нефтяных системах. Показано, что кристаллическая фаза твердых парафинов оказывает существенное влияние на растворимость АСПО в различных растворителях. Эффективность действия различных растворителей по отмыву АСПО с различным содержанием кристаллической фазы (табл. 3) оценивалась по эффективности растворяющей и диспергирующей способностей. На примере использования алкан-ароматических растворителей (рис. 13) установлено, что с увеличением доли кристаллической фазы эффективность действия бинарного растворителя снижается, в ней увеличивается вклад диспергирующей способности. Показано, что с увеличением доли кристаллической фазы в АСПО максимум эффективности бинарного растворителя смещается в сторону более низких содержаний бензола: от 90% для образцов АСПО 1 кластера с содержанием кристаллической фазы ~17% (глава 2) через 60% для образцов АСПО 2 кластера до 20% для образцов АСПО 3 кластера с содержанием кристаллической фазы ~58%.

Выявленные закономерности позволяют подбирать состав алкан-ароматического растворителя в зависимости от характеристик АСПО по данным экспресс - анализа с использованием метода комплексного термического анализа (табл. 3).

С учетом экономической целесообразности большое внимание уделяется подбору растворителей АСПО на основе прямогонных нефтяных фракций. При исследовании эффективности узких бензиновых фракций по удалению АСПО установлено, что их эффективность почти в 2 раза выше для АСПО с низким содержанием кристаллической фазы и для всех образцов АСПО уменьшается с увеличением средней температуры кипения фракции. Наибольший вклад в эффективность действия бензиновых фракций вносит их растворяющая способность. Установлено, что для образцов АСПО 1 кластера с низким содержанием кристаллической фазы с увеличением температуры кипения фракции увеличивается доля отмыва аморфной фазы (табл. 4). Для образцов АСПО с высоким содержанием кристаллической фазы (2 кластер) аморфную фазу в большей степени удаляет фракция 122-150°C, другие фракции обеспечивают более равномерный отмыв.

Таблица 4. Данные калориметрии по изучению нерастворимых остатков АСПО

Образец АСПО	Температурные интервалы кипения бензиновых фракций, °C	Содержание нерастворимого остатка АСПО в корзинке, мас. %	Температура плавления, °C	Температура кристаллизации, °C	Содержание кристаллической фазы, мас. %
1 кластер $T_{пл}=68^{\circ}\text{C}$, Содержание кристаллической фазы 20%	60-95	25,0	75,0	73,1	35,6
	95-122	21,8	76,1	74,4	43,0
	122-150	32,5	78,9	75,1	48,3
	150-200	52,6	76,1	73,4	40,3
2 кластер $T_{пл}=76^{\circ}\text{C}$, Содержание кристаллической фазы 45%	60-95	58,5	71,6	70,3	52,6
	95-122	65,2	75,9	73,8	49,3
	122-150	71,3	77,6	75,4	61,2
	150-200	85,1	76,9	71,3	38,0

Особенности кристаллизации парафиновых УВ (в том числе и полиолефинов) и их влияние на свойства высококонцентрированных асфальтеносодержащих систем рассмотрены на примере окисленных битумов. В зависимости от химического состава и склонности компонентов к межмолекулярным взаимодействиям в битумах формируется различная микроструктура: в отдельную фазу выделяются кристаллиты парафиновых углеводородов и возникают области относительного упорядочения из смолисто-асфальтеновых компонентов. При исследовании коллекции образцов окисленных битумов различных марок методом калориметрии в ряде из них в температурном интервале 30–70°C зафиксирован фазовый переход первого рода (рис. 14), который в литературе приписывается

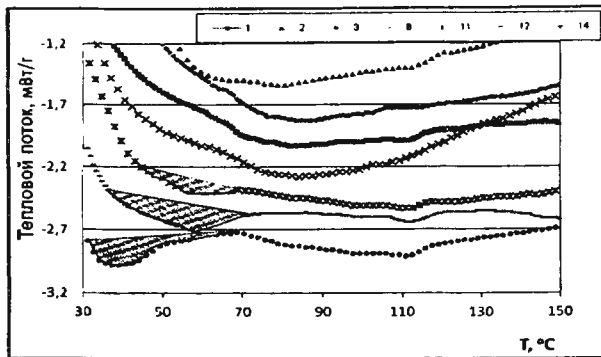


Рис. 14. Кривые теплового потока (нагревание) окисленных битумов различных марок и заводов-изготовителей.

плавлению кристаллической фазы (CF), в состав которой входят в основном парафиновые и парафино-нафтеновые УВ.

Появление CF наблюдается только в тех окисленных битумах, в твердых парафинах которых преобладают н-алканы с узким ММР (рис. 15.1). Парафины с широким ММР н-алканов и высокой долей нафтенно-ароматических компонентов (рис. 15.2), даже несмотря на высокое содержание парафинов (порядка 8%), не формируют CF в битумах.

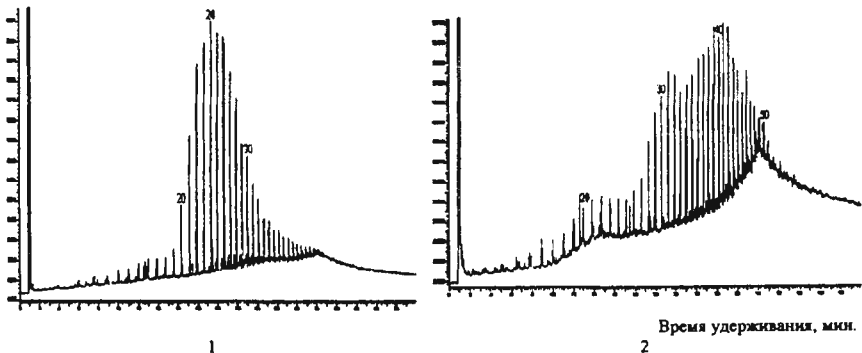


Рис. 15. Хроматограммы парафинов из масел битумов, в которых зафиксировано (1) и не зафиксировано (2) формирование CF.

Плавление кристаллической фазы твердых парафинов в матрице битума происходит в температурном интервале 30-70°C (рис. 14). Полное восстановление микроструктуры парафинов в таких битумах по данным калориметрии происходит в течение как минимум 12 часов, что необходимо учитывать при маркировке технических битумов.

Выявлено влияние CF на реологические характеристики окисленных битумов. Вязкость неразрушенной структуры и предельное напряжение сдвига при 40 и 60°C в битумах с CF почти в 2 раза выше по сравнению с битумами таких же марок, в которых кристаллическая фаза не зафиксирована. Какой-либо взаимосвязи между наличием в битумах CF и температурами хрупкости и размягчения не зафиксировано.

Низкое качество окисленных битумов предопределяет их модификацию различными полимерными добавками, в т. ч. полиэтиленами или смесевыми модификаторами на их основе для придания модифицированному продукту повышенной теплоустойчивости. С целью разработки научно-обоснованного подхода к созданию битумполимерных композиций (БПК) с расширенным интервалом пластичности проведено исследование надмолекулярной структуры полиолефинов (различных полиэтиленов, а также полипропилена) как исходных, так и в объеме битума. Комплексный анализ данных исследования полиолефинов, БПК и их компонентов методом калориметрии и вискозиметрии показал, что необходимым условием равномерного распределения полиолефина в матрице битума и создания БПК с расширенным интервалом пластичности являются следующие характеристики полиолефинового модификатора: степень кристалличности порядка 40%, температура плавления не ниже 130°C, а также гетерогенность, которая обеспечивает сродство с основными компонентами битума (рис. 16). Полиэтилены с такими характеристиками рекомендуются использовать для модификации окисленных битумов, в т.ч. и в составе промышленного смесового ОТЭП марки ТПМ ТУ 2211-001-93056915-2006, для получения высококачественного кровельного материала.

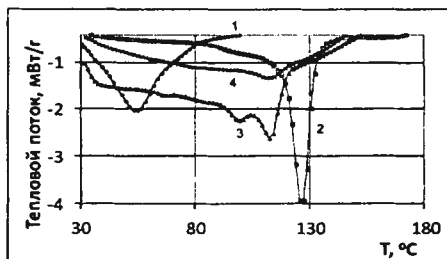


Рис. 16. Кривые теплового потока (нагревание) для компонентов БПК с улучшенными свойствами: 1 — твердые парафины из масел, 2 — полимер, экстрагированный из БПК; 3 — полимер, выделившийся из асфальтеновой фракции; 4 — асфальтены.

Выявлено влияние коллоидной структуры битума на формирование в его объеме надмолекулярных структур смесового модификатора марки ТПМ. Методами вискозиметрии, калориметрии и атомной силовой микроскопии (АСМ) установлено различное поведение смесового модификатора в битумах с различной коллоидной структурой (рис. 17). Установлено, что улучшение технологических свойств битумов типа «гель»

(увеличение температуры размягчения по КиШ с 90 до 110°C, снижение температуры хрупкости с -15 до -25°C) происходит за счет дополнительного формирования в битумной матрице коагуляционной структуры модификатора и увеличения доли дисперсной фазы за счет кристаллитов модификатора (рис. 17.2). В битуме со строением «золь-гель» при введении модификатора формируется коагуляционная структура из кристаллитов модификатора при сохранении отдельных надмолекулярных образований из смолисто-асфальтеновых веществ битума (рис. 17.1), что также приводит к значительному улучшению технологических свойств битумполимерных вяжущих (увеличение температуры размягчения по КиШ с 48 до 95°C, снижение температуры хрупкости с -9 до -26°C).

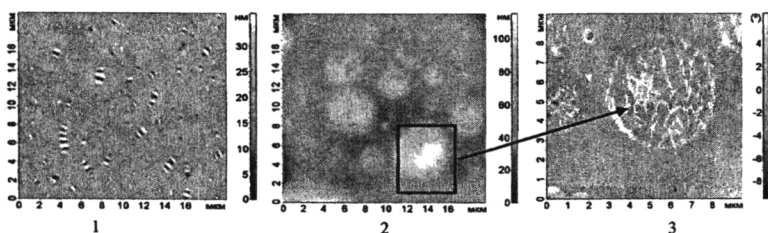


Рис. 17. Изображения АСМ модифицированных битумов типа «золь-гель» (1) и типа «гель» (2, 3) в полуконтактном режиме (1, 2) и в режиме фазового контраста (3).

Выявлено влияние степени кристалличности БПК на их пластические и реологические свойства. Установлено, что наилучшие пластические свойства наблюдаются для БПК при введении 15 мас.% ТПМ в битум типа «золь-гель», 8 мас.% в битум типа «золь» и не более 3 мас.% в битум типа «гель». При этом в БПК содержание кристаллической фазы полиолефина составляет 1,6 (для битума типа «золь») и 2,7 мас.% (для битума типа «золь-гель»), что позволило предложить эту характеристику в качестве показателя контроля качества битумполимерных систем. Данные концентрации рекомендованы ООО «ТЭПС» для получения битумполимерных систем с расширенным интервалом пластичности.

Таким образом, на примере высококонцентрированных парафин- и асфальтенсодержащих нефтяных систем показано влияние кристаллической фазы парафиновых УВ на свойства различных нефтяных систем, что свидетельствует о важной роли упорядоченных надмолекулярных структур парафиновых УВ в формировании физико-химических и технологических свойств нефтяных дисперсных систем.

Не менее важную роль в формировании свойств нефтяных систем играют асфальтеновые компоненты. Высокое содержание в асфальтеновых молекулах поликонденсированных ароматических структур, различных гетероатомных заместителей и комплексов металлов способствует образованию асфальтеновых агрегатов различной степени упорядоченности за счет множественных межмолекулярных взаимодействий - водородных

связей, кислотно-основных, донорно-акцепторных, диполь-дипольных, π -комплексных, обменных и др.

В главе 5 рассмотрены особенности состава и структуры асфальтенов нефтей разновозрастных отложений и окисленных битумов и их склонности к формированию надмолекулярных структур.

Обзор зарубежной литературы показал, что среди большого многообразия асфальтеновых молекул выделяют два основных структурных типа – молекулы типа «остров» и «архипелаг», или типа A1 и A2 (рис. 18). Молекулы типа A1, в отличие от молекул типа A2, характеризуются большим конденсированным ароматическим ядром, сравнительно бедным алкильным окружением и, соответственно, большей склонностью к образованию упорядоченных надмолекулярных структур (стекинг-структур).

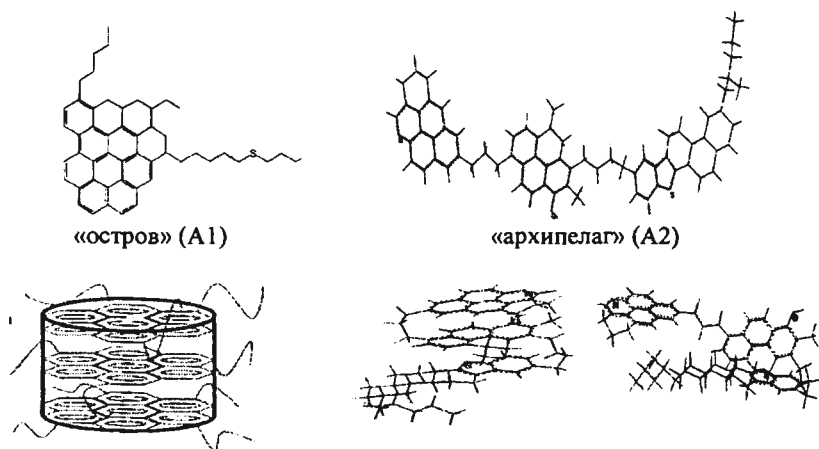


Рис. 18. Структуры основных типов асфальтеновых молекул и возможные структуры наноагрегатов из них (O.C.Mullins. *Energy Fuels*, 24, 2179(2010); S.Acevedo et al. *Energy Fuels*, 21, 2165(2007)).

Представляет интерес определение состава асфальтенов нефтей разновозрастных отложений и окисленных битумов с точки зрения содержания в них молекул основных структурных типов. С этой целью проведено фракционирование асфальтенов методом дробного осаждения в системе растворитель-осадитель. Сравнительный анализ данных термического анализа, ЯМР ^1H и ЭПР спектроскопии, динамического рассеяния света (ДРС) и растворимости фракций, полученных при минимальном и максимальном добавлении осадителя, показал, что первая по сравнению со второй характеризуется повышенной долей конденсированных нафтенно-ароматических структур, большей склонностью к образованию надмолекулярных структур, а также меньшей растворимостью в бензоле, что

позволяет говорить о преобладании в них молекул типа A1 и A2 соответственно. Установлено, что с увеличением глубины залегания нефти (от пермских отложений до девонских) в асфальтенах увеличивается доля молекул типа A1 (содержание фракции, полученной при минимальном добавлении осадителя, увеличивается и составляет соответственно 20%, 40-60% и 60-70%), а молекул типа A2 практически не меняется (содержание фракции, полученной при максимальном добавлении осадителя не превышает 20%). В асфальтенах окисленных битумов содержание молекул типа A1 аналогично их содержанию в асфальтенах девонских нефтей, а доля молекул типа A2 также не превышает 20%.

Надмолекулярная структура асфальтенов изучалась методом порошковой рентгеновской дифракции. На дифрактограммах наблюдаются сильно уширенные интерференционные пики (рефлексы) в области углов рассеяния $2\theta = 20$ и 26° , которые, согласно литературным данным, обусловлены рассеянием на насыщенных полиметиленовых цепочках и отражением от конденсированных ароматических слоев соответственно. Расчет структурных параметров показал, что межцепочечное расстояние в ассоциатах полиметиленовых фрагментов составляет от 5,57 до 6,29 Å, межплоскостные расстояния между полиароматическими слоями изменяются от 3,41 до 3,83 Å. Размеры ассоциированных полиароматических фрагментов (пачек) характеризуются толщинами от 10 до 37 Å, что должно соответствовать 3 – 11 слоям. Какой-либо взаимосвязи величин рассчитанных параметров с возрастом отложения и степенью преобразованности нефти не выявлено. Следует отметить также, что в ряде асфальтенов зафиксированы следовые количества кристаллической фазы соосадившихся парафиновых УВ и NaCl.

По данным калориметрии в асфальтенах формируются одна или две слабоупорядоченные фазы, разрушение которых происходит в температурных интервалах 70-130 и 130-170°C. Замечено, что формирование высокотемпературной фазы (130-170°C) в большинстве случаев наблюдается в асфальтенах нефтей девонских отложений или окисленных битумов, в которых увеличена доля молекул типа A1 (рис. 19). Ответственность за формирование высокотемпературной фазы молекул типа A1 доказана нами сравнительным анализом кривых теплового потока асфальтеновых фракций, обогащенных молекулами типа A2 и A1 соответственно. Установлено, что в первой доминирует эндотерма в температурном интервале 100-130°C, а на второй присутствуют два ярко выраженных эндотермических эффекта – низко- (при 100-130°C) и высокотемпературный (при 130-170°C) (рис. 20), что подтверждает участие молекул типа A1 в формировании высокотемпературной эндотермы, а также их склонность к структурированию с образованием фаз с различной термической устойчивостью. Возможность формирования упорядоченных надмолекулярных структур за счет взаимодействия боковых алкильных заместителей в асфальтенах доказана нами при исследовании модельных

парафино-асфальтеновых смесей. Сравнительный анализ кривых теплового потока асфальтенов и смесей показал (рис. 21), что с увеличением содержания в смеси твердых парафинов наряду с появлением эндотермы, соответствующей плавлению кристаллической фазы собственно парафинов, существенно увеличивается вклад высокотемпературной эндотермы. При расчете содержания кристаллической фазы твердых парафинов в смесях (по тепловому эффекту плавления) и сравнении со степенью кристалличности исходных твердых парафинов установлено, что только часть их принимает участие в кристаллизации. Другая часть, по-видимому, принимает участие в структурировании асфальтенов с образованием высокотемпературной упорядоченной фазы.

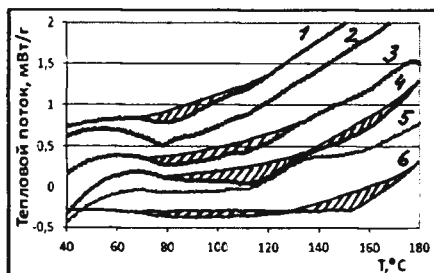


Рис. 19. Кривые теплового потока асфальтенов (нагревание) из карбоновых (1, 3), девонских (4, 5), остаточных (2) нефтей и окисленных битумов (6).

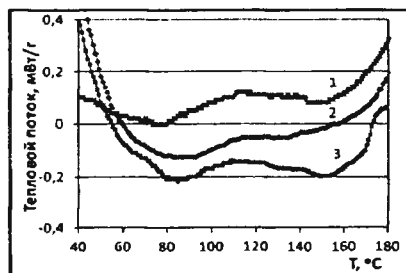


Рис. 20. Калориметрические кривые нагревания Асфальтенов (1) и фракций А1 (3) и А2 (2) из них.

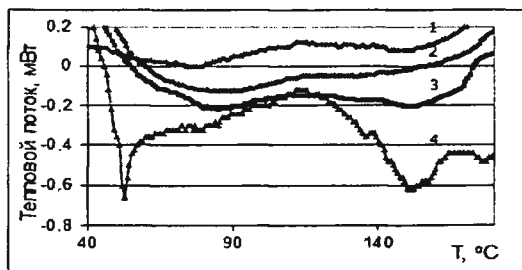


Рис. 21. Кривые теплового потока Асфальтенов (1) и парафино-асфальтеновых смесей: с 3% (2), с 5% (3) и с 15% (4) н-алкана C_{24} .

При исследовании методом калориметрии асфальтенов из остаточных нефтей (экстрактов из нефтесодержащей породы) установлено (рис. 19 (2)), что в них высокотемпературная фаза отсутствует. Исследование структурно - группового состава асфальтенов остаточных нефтей показало, что в них увеличена доля гетероэлементов, что, по-видимому, препятствует образованию упорядоченных структур и уменьшает их термостойкость.

Анализ фракционного состава асфальтенов показал, что хорошо агрегирующие молекулы типа A1 составляют только часть от общего содержания асфальтенов. В связи с этим встает вопрос о степени участия молекул типа A1 и A2 в формировании надмолекулярных структур в нефтяных системах. Выявлена решающая роль молекул с высокой долей конденсированных ароматических структур в формировании структуры дисперсной фазы в реальных нефтяных системах. Показано, что молекулы типа A1 ответственны за формирование упорядоченных надмолекулярных структур в матрице битума, а молекулы типа A2 способствуют стабилизации агрегатов из молекул этого типа. Сравнительный анализ изображений поверхностей, полученных с помощью АСМ, исходного и модельных битумов, представляющих собой смесь мальтенов с асфальтеновой фракцией A1 или A2 в количестве, равном содержанию асфальтенов в исходном битуме, выявил сходство исходного и модельного битума с фракцией A1 (рис. 22.1 и 22.2). И в том и в другом случае на поверхности битумных пленок наблюдались «пчелоподобные» структуры длиной от 2 до 15 мкм, равномерно распределенные по всей поверхности. В модельном битуме с фракцией A2 подобные структуры не обнаружены (рис. 22.3).

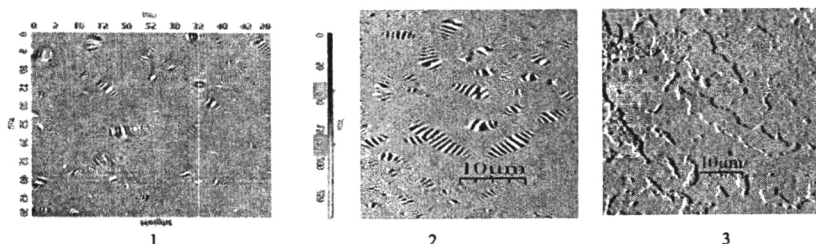


Рис. 22. Изображения АСМ поверхности битумов: исходного (1), модельного с фракцией асфальтенов A1 (2); модельного с фракцией асфальтенов A2 (3).

Выявлено влияние соотношения в асфальтенах молекул типа A1 и A2 на макроскопические свойства битумов, а именно на их устойчивость к выпадению асфальтенов. Установлено (рис. 23), что повышение содержания фракции асфальтенов A1 и снижение содержания фракции A2 и смол является причиной снижения устойчивости битумов. Самый высокий коэффициент корреляции ($R^2 = 0,84-0,94$) имеют зависимости в предположении, что дисперсная фаза состоит из асфальтенов фракции A1, окруженных сольватным слоем асфальтенов фракции A2 и смол.

На примере высоковязких нефтей Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений показано, что молекулы типа A1 являются пропагаторами агрегирования при добавлении осадителя, а их удаление из нефтяной системы приводит к снижению общего выхода асфальтенов при последующем добавлении осадителя до стандартного соотношения 1:40. Структуры надмолекулярных образований в нефтях, образующиеся при

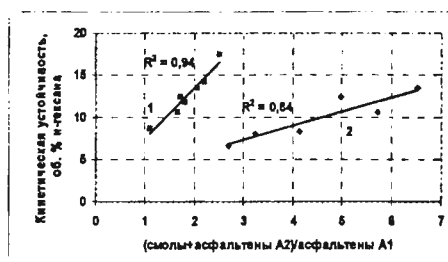


Рис.23. Зависимости седиментационной устойчивости битумов от соотношения в них смолисто-асфальтеновых компонентов: 1 — «гель» и «золь-гель» битумы, 2 — «золь» битумы.

добавлении осадителя, и их различия для разных нефтей были охарактеризованы на основании исследования динамики выпадения асфальтенов из нефти при двухстадийном добавлении 40-кратного избытка осадителя, а также состава выпадающих при этом асфальтенов. При варьировании соотношений нефть:осадитель на первом этапе 1:5, 1:10 или 1:20 получены два набора асфальтеновых фракций (I и II) и установлено, что выход I фракции асфальтенов всегда выше по сравнению со II фракцией (табл. 5) и что при уменьшении добавляемого на первой стадии объема осадителя выход I фракции асфальтенов уменьшается, II фракции — увеличивается, а суммарный выход асфальтенов (Σ) всегда меньше по сравнению с выходом асфальтенов, полученных по стандартной методике (табл. 5), что свидетельствует о том, что асфальтены, выпадающие на первой стадии, являются пропагаторами агрегирования и уменьшение их количества в нефтяной системе приводит к снижению степени агрегирования и флоккуляции оставшейся части асфальтенов.

Таблица 5. Выход асфальтенов по стандартной методике осаждения асфальтенов, а также при постадийном осаждении

Образец	Соотношение навеска нефти:осадитель при добавлении первой порции осадителя									
	1:40	1:20			1:10			1:5		
		I	II	Σ,	I	II	Σ,	I	II	Σ,
		фракции я, мас.%	фракции я, мас.%	мас. %	фракции я, мас.%	фракции я, мас.%	мас. %	фракции я, мас.%	фракции я, мас.%	мас. %
Аш	7,5	6,0	0,1	6,1	5,1	0,0	5,1	4,2	0,8	5,0
М-К	4,5	4,5	0,0	4,5	3,4	0,5	3,9	1,9	1,3	3,2

Выявлены различные тенденции изменения структурных характеристик для фракций асфальтенов Аш и М-К нефтей по данным ЭПР спектроскопии. По мере уменьшения кратности осадителя, добавляемого на

первой стадии, содержание конденсированных ароматических структур I фракций Аш асфальтенов не меняется или незначительно уменьшается. Напротив, в I фракциях асфальтенов М-К нефти с уменьшением первой порции осадителя наблюдается монотонное увеличение содержания конденсированных ароматических структур. Подобная закономерность свидетельствует о том, что при минимальном добавлении осадителя из М-К нефти выпадают большие агрегаты, построенные преимущественно из молекул типа А1 с высокой долей поликонденсированной ароматики, а с увеличением доли осадителя на первой стадии становятся неустойчивыми и агрегативные структуры меньших размеров, образованные за счет межмолекулярных взаимодействий асфальтенов с меньшей долей ароматического ядра, и свидетельствует о полидисперсности асфальтеновых агрегатов в М-К нефти. Возможно, выявленные особенности самоорганизации асфальтенов в исследуемых нефтях обусловлены способами их добычи – паротепловым воздействием на пласт на Ашальчинском месторождении и внутрипластовым горением – на Мордово-Кармальском месторождении.

При исследовании асфальтенов методом поляризационной микроскопии в них зафиксировано появление так называемых «маль-

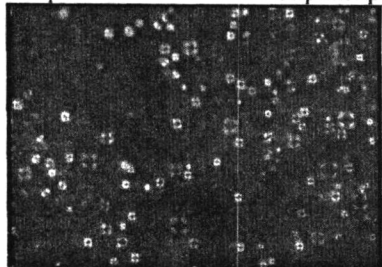


Рис. 24. «Мальтийские кресты» в асфальтенах под действием поперечно-поляризованного света, появившиеся при температуре порядка 190°C.

тийских крестов» при нагревании (рис. 24), свидетельствующих, по мнению Дж. Шоу (Energy & Fuels, 24, 4327(2010)), о появлении жидкокристаллической фазы. Впервые выявлена взаимосвязь между температурой появления жидкокристаллической фазы в асфальтенах и возрастом отложения, из которого извлечена нефть. Установлено, что с увеличением возраста отложения в асфальтенах увеличиваются температуры появления жидкокристаллической фазы (табл. 6).

Таблица 6. Температурные интервалы появления жидкокристаллической фазы в асфальтенах

Источник асфальтенов	Т, °С
Девонская нефть	170-190
Карбоновая нефть	135-155
Окисленные битумы	190-200
Ашальчинская нефть	150
Мордово-Кармальская нефть	140

Последние достижения в исследовании асфальтенов, в частности, в определении их размеров, средней молекулярной массы, систематизированные в «модифицированной модели» Йена, позволили

выявить три четкие разновидности их иерархических структур, присутствующих в нефтях: молекулы, наноагрегаты и кластеры наноагрегатов. Исходя из этого, при описании поведения нефтяного флюида в залежи появляется необходимость учитывать не только разнообразие надмолекулярных структур асфальтенов (молекулярная форма, наноагрегаты, кластеры), но и их распределение под действием силы тяжести в продуктивном нефтяном пласте, что используется в компании Шлumberge для подтверждения такой важной характеристики нефтяного пласта как флюидодинамическая связность. Однако не изученным является вопрос о закономерностях самоорганизации молекул асфальтенов и перераспределения молекул типа A1 и A2 по глубине залегания нефти.

В главе 6 показаны возможности использования свойства самоорганизации асфальтенов для выявления условий формирования нефтяной залежи. Асфальтены в нефтях находятся в виде наноагрегатов. При больших концентрациях асфальтенов (например, в ВВН и природных битумах) наноагрегаты самособираются и образуют кластеры. В зависимости от веса, состава окружающей среды, а также природных факторов в пластовых условиях происходит перераспределение частиц высокомолекулярных компонентов, в результате которого в нефтяной залежи возможно формирование концентрационного градиента высокомолекулярных компонентов или, в крайнем случае, - пластовых битумов (Mullins O.C. et al. // SPWLA 51th Annual Logging Symposium. June 19-23, 2010). И то и другое явления зафиксированы нами на различных месторождениях Татарстана.

Концентрационный градиент асфальтенов и высокомолекулярных парафиновых УВ зафиксирован нами в нефтеносном пласте башкирского яруса Аканского месторождения. На основе комплексного сравнительного анализа поверхностных проб нефтей, отобранных из пласта верейских отложений (скв.27) и из верхней и нижней частей пласта башкирского яруса (скв.2023), отличающихся по глубине залегания \approx на 20 м (табл. 7), установлено, что в нижней части пласта нефть обогащена асфальтенами и особенно молекулами типа A1. Обогащен состав нефти в нижней части пласта и высокомолекулярными твердыми парафинами $n\text{-C}_{40}\text{-C}_{60}$ (рис. 25). Установлено также, что плотность этой нефти больше, а вязкость увеличена вдвое.

Скорее всего, наблюдение концентрационного градиента в нефтях, глубина залегания которых отличается на 20 м, стало возможным в результате дестабилизации коллоидного состояния нефти и хроматографического ее разделения по разрезу пласта под действием более позднего поступления в залежь легкого углеводородного флюида, что доказано нами исследованиями как ядерного материала, так и добываемых нефтей Аканского месторождения.

Таблица 7. Характеристика свойств и состава нефтей Аканского месторождения

Параметры	Скв.27	Скв.2023 (нижняя часть пласта)	Скв.2023 (верхняя часть пласта)
Плотность, г/см ³	0,921	0,938	0,926
Кинематическая вязкость, мм ² /с	250	505	247
Компонентный состав, содержание, мас.%			
бензиновые фракции НК-200°С	12,0	13,2	11,4
масел	46,2	43,3	46,6
твердые парафины	3,0	1,9	2,1
бензольные смолы	21,5	21,5	23,4
спирто-бензольные смолы	12,1	11,1	9,7
Асфальтены, в т.ч.	5,3	9,2	6,8
A1	31,5	64,6	49,4
A2	23,0	8,1	15,6

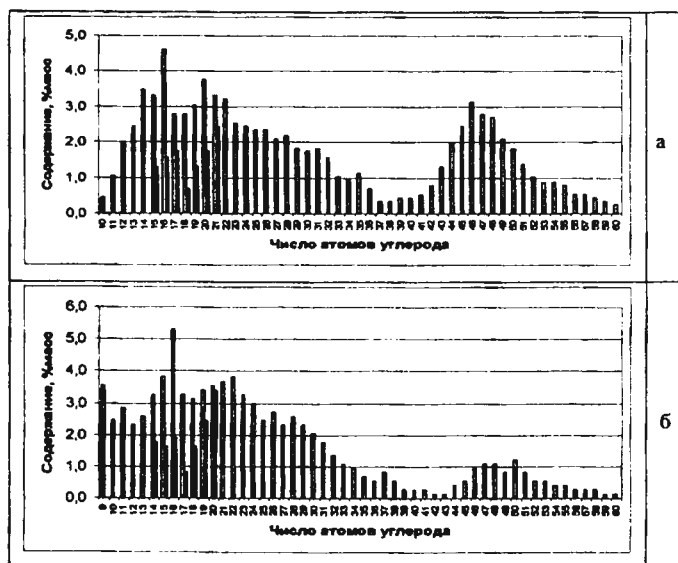


Рис. 25. ММР алканов нефтей Аканского месторождения: а) скв. 2023 (низ); б) скв. 2023 (верх).

На основе исследования 16 образцов кернового материала по разрезу продуктивного пласта башкирского яруса Аканского месторождения (скв. 2262) выявлены участки низкой проницаемости с аномально высоким содержанием легкого органического вещества, химический состав которого отличается высоким соотношением легких нормальных и изопреноидных УВ к их более тяжелым гомологам. Бимодальный характер ММР парафиновых УВ добываемых нефтей в области низкомолекулярных составляющих состава C_{10} - C_{22} , по Остроухову С.Б. (Остроухов С.Б., Бочкарев В.А. // Мат. VII Междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, 2009. С.185), свидетельствует о смешении УВ разных генераций.

Для подтверждения связности пласта нами впервые предложено использовать градиент содержания в нефти асфальтенов, обогащенных молекулами A_1 , и высокомолекулярных парафиновых УВ состава C_{40} - C_{60} .

Крайним случаем дестабилизации высокомолекулярных компонентов нефти под действием различных факторов является формирование пропластков битумов в продуктивных пластах. Согласно генетической классификации природных битумов Гольдберга, существует три генетически обособленных ряда, приводящих к образованию всей гаммы природных битумов: окислительный, термально-метаморфический и фазово-миграционный, которые проявляются обособленно или накладываясь друг на друга. При исследовании кернового материала Западно-Ленинградской (скв. 1055, 6295) и Алькеевской (скв. 5454) площадей Ромашкинского м-ия, а также Бавлинского (скв. 450 и 2587) м-ия, характеризующегося аномально высоким содержанием органического вещества, выявлены битумы различного происхождения – техногенного (за счет окисления при разработке месторождения методом заводнения) (скв. 1055 и 5454) и фазово-миграционного (скв. 6295 Западно-Ленинградская площадь Ромашкинского м-ия, скв. 450 и 2587 Бавлинское м-ие) рядов, образованные за счет непосредственного осаждения смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) из нефтяного флюида, а не в результате вторичных процессов гипергенеза. Комплексный анализ битумсодержащих пород и экстрактов из них, а также геолого-промысловых данных позволил выявить два разных механизма образования битумов фазово-миграционного ряда – выпадение асфальтенов в результате подтока более легкой нефти (на Бавлинском м-ии) и в результате резкого снижения пластового давления при технологических процессах разработки (Зап.-Ленинградская площадь, скв. 6295). Сравнительный анализ состава асфальтенов из битумов различного происхождения выявил в них существенные различия. Асфальтены битумов, образованных в результате деасфальтизации при подтоке более легкой глубинной нефти, характеризуются высокой степенью конденсированности ароматических структур (по данным элементного анализа), высокой термической устойчивостью, склонны к образованию карбено-карбонидных соединений (табл. 8). В асфальтенах из этого битума зафиксировано присутствие кристаллической фазы парафиновых УВ, а также высокотемпературная фаза

собственно асфальтенов, что свидетельствует о соосаждении парафиновых УВ в процессе деасфальтизации, а также высокой степени структурированности асфальтенов. Напротив, асфальтены из битумов, образованных в результате деасфальтизации при резком снижении давления, выделяются высоким содержанием гетероэлементов и низкой термической устойчивостью.

Таблица 8. Элементный анализ асфальтенов, карбено-карбоидов из экстрактов битумов девона (мас.%)

№ скважины	C	H	S	N	O+металлы	C/H
Асфальтены						
1055	77,34	8,21	9,39	2,65	2,41	9,42
6295	72,84	8,63	14,27	1,41	2,85	8,44
5454д	74,29	9,44	-	1,34	14,93	7,87
450д	80,54	7,56	2,67	1,41	7,72	10,65
2587	80,03	7,55	1,40	1,84	9,18	10,60

Выявленные различия в асфальтенах битумов различного происхождения свидетельствуют о зависимости состава надмолекулярных образований в нефтяной системе от внешних термодинамических условий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Определены новые закономерности формирования упорядоченных надмолекулярных структур высокомолекулярных компонентов различных нефтяных дисперсных систем, заключающиеся в выявлении решающей роли н-алканов C_{40} - C_{60} и асфальтеновых молекул с высокой долей конденсированных ароматических структур в процессах самсоорганизации парафиновых углеводородов и асфальтенов, учет которых является крайне важным при разработке месторождений нефтей с высоким содержанием парафинов и смолисто-асфальтеновых компонентов, при оценке формирования остаточных запасов нефти длительно разрабатываемых месторождений, добыча которых осложнена осаждением асфальтосмолопарафиновых отложений, а также при создании высококачественных вяжущих материалов на основе битумов.
2. Показано, что н-алканы C_{40} – C_{60} соосаждаются с асфальтенами. Впервые предложено идентифицировать их качественный состав и количество в нефтяной системе при исследовании асфальтеновой фракции. При образовании асфальтосмолопарафиновых отложений н-алканы C_{40} – C_{60} инициируют кристаллизацию н-алканов C_{20} – C_{40} , обуславливая их выделение их нефти в большей степени.
3. Впервые в асфальтенах нефтей и окисленных битумов зафиксировано образование двух слабоупорядоченных фаз, образование и разрушение которых происходит в температурных интервалах 100-130 и 130-170°С. Установлено, что ответственными за образование асфальтеновых

надмолекулярных структур являются молекулы с высокой долей конденсированных ароматических структур, удаление которых из нефтяной системы предотвращает агрегацию более замещенных асфальтеновых молекул. Показана возможность межмолекулярного взаимодействия асфальтенов с парафиновыми углеводородами с образованием высокотемпературной слабоупорядоченной фазы. Впервые показано, что температурные интервалы появления жидкокристаллической фазы в асфальтенах зависят от возраста породы-коллектора, т.е. от генетического типа нефти и термодинамических условий в залежи.

4. Предложен методологический подход к классификации асфальтосмолопарафиновых отложений и подбора реагентов-удалителей, учитывающий соосаждение с асфальтенами парафиновых углеводородов состава C_{40} - C_{60} и образования ими кристаллической фазы в отложении.
5. Создана новая эффективная методология типизации нефтей разрабатываемых месторождений по их химическому и фазовому составам, а также физико-химическим свойствам. Выделен ряд типов нефтей остаточных запасов по степени преобразованности их состава, для которых рекомендованы наиболее подходящие технологии повышения нефтеизвлечения.
6. Научно обосновано и экспериментально подтверждено использование гетерогенных полиолефинов для модификации окисленных битумов с целью получения кровельных материалов с расширенным интервалом пластичности. Показана решающая роль кристаллической фазы полиолефинового модификатора в формировании внутренней структуры битума.
7. Впервые концентрационный градиент высокомолекулярных компонентов в различных продуктивных пластах месторождений Татарстана рассмотрен с точки зрения гравитационного перераспределения надмолекулярных структур высокомолекулярных компонентов, что позволило идентифицировать основные факторы, ответственные за формирование битумов фазово-миграционного ряда на Бавлинском и Ромашкинском месторождениях, выявить подток в залежь более легкой нефти и подтвердить флюидодинамическую связность нефтеносного пласта башкирского яруса Аканского месторождения.
8. Разработаны методологические подходы к определению состава, содержания и склонности к ассоциированию высокомолекулярных парафиновых углеводородов в нефтях и их дериватах с использованием методов термического анализа, которые используются при обучении студентов Альметьевского государственного нефтяного института.
9. Выявленные закономерности формирования надмолекулярных структур парафиновых углеводородов и асфальтенов и их влияния на свойства нефтяных дисперсных систем используются при производстве высококачественных битумных вяжущих материалов на предприятиях

«ТЭПС» и «Киришнефтеоргсинтез». Рекомендации по типизации нефтей остаточных запасов используются ОАО «Татнефть» при выборе технологий повышения нефтеотдачи.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // *Успехи химии*. – 2011. – Т.80. - №10. – С.1034-1050.
2. Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, А.Р. Гарифзянов и др.; отв. ред. Я.А. Максимов. Актуальные проблемы химии, биологии и медицины: монография. Кн.2. Глава 1. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2011. – 264с.
3. Ганеева, Ю.М. Особенности самоорганизации асфальтеновых молекул в тяжелых нефтях при варьировании соотношений нефть:осадитель / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, В.И. Морозов, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. - 2013. - Т.53. - №4. – С.254-258
4. Юсупова, Т.Н. Состав нефтей в карбонатных пластах верейских и башкирских отложений Аканского месторождения Республики Татарстан / Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, А.З. Тухватуллина, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, М.П. Круглов // *Нефтехимия*. - 2012. - Т.52. - №4. –С.243-248.
5. Юсупова, Т.Н. Экспресс-оценка состава парафинов асфальтосмолопарафиновых отложений по данным термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии / Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Д.А. Халикова, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. – 2012. - Т.52. - № 1. - С. 17–24.
6. Охотникова, Е.С. Высокомолекулярная фракция асфальтенов и ее влияние на структуру и устойчивость окисленных битумов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, В.И. Морозов, И.Н. Фролов, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. – 2011. – Т.51. - №3. – С.199–203.
7. Ганеева, Ю.М. Распределение высокомолекулярных n-алканов в парафинистых нефтях и асфальтосмолопарафиновых отложениях / Ю.М., Ганеева, Т.Р. Фосс, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. - 2010. – Т.50. - №1. - С.19-25.
8. Ганеева, Ю.М. Исследование кристаллической фазы твердых углеводородов нефтей и асфальтосмолопарафиновых отложений методом калориметрии / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Т.Р. Фосс, Д.А. Халикова, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. – 2008. – Т.48. - № 6. – С.426-430.
9. Юсупова, Т.Н. Структурно-групповой состав асфальтенов как показатель физико-химических процессов в продуктивных нефтяных пластах / Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Е.Е. Барская Е.Е., В.И. Морозов // *Нефтехимия*. - 2005. – Т.45. - №6, -С.411-416.
10. Юсупова, Т.Н. Особенности формирования состава трудноизвлекаемых остаточных нефтей в продуктивных девонских пластах Ромашкинского

- месторождения / Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Е.Е. Барская, Т.Р. Фосс, А.Г. Романов // Нефтехимия. -2004. -Т.44. -№2. -С.103-109.
11. A.Z. Tukhvatullina, E.E. Barskaya, V.N. Kouryakov, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, G.V. Romanov «Supramolecular structures of oil systems as the key to regulation of oil behavior» // Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2013. – Vol.4, No.4 (<http://www.omicsonline.org/supramolecular-structures-of-oil-systems-as-the-key-to-regulation-of-oil-behavior-2157-7463.1000152.pdf>).
 12. Ганеева, Ю.М. Структурная организация асфальтенов / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // ДАН. - 2009. - Т.426. - №5. - С.629-631.
 13. Ганеева, Ю.М. Оценка совместимости олефиновых термоэластопластов с окисленными битумами с различной коллоидной структурой / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов, А.А. Бухараев, С.А. Зиганшина // ЖПХ. – 2010. – Т.83. – Вып.7. – С.1183-1187.
 14. Охотникова, Е.С. Оптимизация состава битумполимерных композиций на основе битумов различного дисперсного строения / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, Г.В. Романов // ЖПХ. - 2012. - Т.85. - №5. - С.826-830.
 15. Юсупова, Т.Н. Динамика дисперсного строения нефтей на поздней стадии разработки Ромашкинского месторождения / Т.Н. Юсупова, Р.С. Хисамов, И.Н. Файзуллин, В.Ф. Шарафутдинов, Ю.М. Ганеева, Т.Р. Фосс, Д.В. Сараев, Г.В. Романов // Нефтяное хозяйство. -2004. -№7. -С.55-57.
 16. Ганеева, Ю.М. Геохимические особенности и условия образования битумов в нефтяных залежах (на примере месторождений Татарстана) / Ю.М. Ганеева, Л.М. Петрова, Р.З. Мухаметшин, А.А. Галеев // Геология нефти и газа. - 2009. - №2. - С.52-59.
 17. Охотникова, Е.С. Перераспределение компонентов битумполимерных композиций при введении полиолефинов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов, Г.В. Романов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. - № 6. – С.34-37.
 18. Ганеева, Ю.М. Твердые парафины из окисленных битумов / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2012. - №2. - С.20-24.
 19. Охотникова, Е.С. Влияние свойств олефиновых полимеров на качество модифицированных битумов / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, Р.А. Назипов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №.11. – С.35-38.
 20. Фролов, И.Н. Формирование дисперсной структуры битумов, модифицированных смесевыми олефиновыми термоэластопластами / И.Н. Фролов, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Е.С. Охотникова, Г.В. Романов // Технология нефти и газа. – 2009. – №5. – С.35-43.
 21. Юсупова, Т.Н. Разработка методологии типизации нефтей разрабатываемых месторождений / Т.Н. Юсупова, Е.Е. Барская, Ю.М. Ганеева, А.Г. Романов // Технология нефти и газа. - 2010. - №1. - С.46-64.

22. Ганеева, Ю.М. К вопросу о классификации асфальтосмолопарафиновых отложений / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Д.А. Халикова // Технологии нефти и газа. – 2008. - №1. – С.10-13.
23. Халикова, Д.А. Изучение эффективности узких бензиновых фракций нефти по удалению асфальтосмолопарафиновых отложений / Д.А. Халикова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Дияров // Технологии нефти и газа. - 2007. - №4. - С.33-36.
24. Ганеева, Ю.М. Изучение состава твердых углеводородов в асфальтосмоло-парафиновых отложениях методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Ю.М. Ганеева, Е.Е. Барская, Д.А. Халикова, Т.Р. Фосс, Г.В. Романов // Технологии нефти и газа. - 2007. - №1. - С.72-76.
25. Shkalikov, N.V. The characterization of asphaltenes by ^1H NMR relaxation method: microsecond range of spin-spin relaxation times / N.V. Shkalikov, Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, V.D. Skirda // Magnetic Resonance in Solids. Electronic Journal. - 2008. - V.10. - №1. - P.11-19: <http://mrsej.ksu.ru/contents.html>
26. Юсупова, Т.Н. Динамика дисперсного состояния нефтяных систем в процессах формирования и эксплуатации залежей / Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов, Ю.М. Ганеева, У.Г. Романова // Юбилейный сборник избранных трудов членов Академии наук Республики Татарстан: Фолианть, Казань 2002. - С.137-146.
27. Ганеева Ю.М. Фазообразование в нефтяных дисперсных системах: парафиновые кристаллиты и ассоциативные асфальтеновые агрегаты, влияние на свойства нефтяных дисперсных систем // Материалы VIII Международной конференции (24-28 сентября 2012 г.). – Томск: Томский государственный университет, 2012. - С.33-36.
28. Тухватуллина, А.З. Особенности состава асфальтенов в нефтях из карбонатных отложений месторождений Республики Татарстан / А.З. Тухватуллина, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Д.Т. Ситдилов, Г.В. Мамин, С.В. Орлинский, Р.В. Юсупов, Г.В. Романов // Материалы VII Международной конференции (24-28 сентября 2012 г.). – Томск: Томский государственный университет, 2012. - С.44-48.
29. Ганеева, Ю.М. Состав и растворимость асфальтосмолопарафиновых отложений / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Д.А. Халикова, Г.В. Романов // Тезисы докладов III Всероссийской научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (23-24 мая 2013 г.). – Уфа, изд. БашНИПИнефть, 2013. - С.25-28.
30. Ганеева Ю.М. Высокомолекулярные компоненты и их влияние на свойства нефтяных систем // Материалы межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы разработки и эксплуатации месторождений высоковязких нефтей и природных битумов» (15-16 ноября 2012 г.)/под ред. Н.Д. Цахая.-Ухта: УГТУ, 2012. - С.69-75.

31. Yusupova, T.N. Composition Features of Bitumen Taken from the Productive Oil Beds of the Devonian and Carboniferous Deposits of Tatarstan's Fields / T.N. Yusupova, Yu.M. Ganeeva, L.M. Petrova, T.R. Foss, G.V. Romanov // SPE 64631, SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, November 7-10. - 2000.
32. Yusupova, T.N. High-Viscous Heavy Oil Formation Features in Laminated Heterogeneous Layers by Exploitation / T.N. Yusupova, R.Z. Mukhametshin, L.M. Petrova, R.Kh. Muslimov, R.A. Manapov, Yu.M. Ganeeva, U.G. Romanova, G.V. Romanov // Proceed. 7th UNITAR Internat.Conf. on Heavy Crude and Tar Sands, Beijing (China), 1998. - V.2. - P.1555-1560.
33. Yusupova, T.N. The processes of structure formation in crude oil at the late stage of exploitation of Romashkino oil field / T.N. Yusupova, R.S. Khisamov, I.N. Fauizullin, Yu.M. Ganeeva, E.E. Barskaya, G.V. Romanov, U.G. Romanova // CIPC 2004-161, Canadian International Petroleum Conference the 55th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society, June 8-10, 2004, Calgary, Alberta, Canada.
34. Ganeeva, Yu.M. The effect of natural and technogenic factors on the structure-group composition of asphaltene / Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, E.E. Barskaya, V.I. Morozov // CIPC 2005-231, 6th Canadian International Petroleum Conference (56th Annual Technical Meeting), June 7-9, 2005, Calgary, Alberta, Canada.
35. Ганеева, Ю.М. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии в исследовании нефтяных дисперсных систем / Ю.М. Ганеева, Д.А. Халикова, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск. -2006. - С. 79-82.
36. Халикова, Д.А. Исследование парафино-асфальтовых комплексов методом ИК-спектроскопии / Д.А. Халикова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова // Сб. тр. Межд. научно-практ. конф. «Повышение нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки нефтяных месторождений и комплексное освоение высоковязких нефтей и природных битумов», Казань. - 2007. - С.617-621.
37. Ганеева, Ю.М. Состав ассоциативных нанокolloидов в нефтяных дисперсных системах / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Материалы конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологии», Москва. - 2008. - С.95-100.
38. Ганеева, Ю.М. Структурная организация нефтяных дисперсных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск. - 2009. - С.134-138.
39. Фролов, И.Н. Надмолекулярная структура нефтяных окисленных битумов по данным атомно-силовой микроскопии / И.Н. Фролов, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск. -2009. - С.765-769.

40. Охотникова, Е.С. Использование вторичных полиолефинов в качестве модификаторов битумных материалов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов // Всероссийская конференция «Исследование в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов», Екатеринбург. – 2009. – С.380-385.
41. Ганеева, Ю.М. Поверхностные проявления надмолекулярной структуры битума / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов // Материалы научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2009», Уфа. 2009. – С.175-176.
42. Охотникова, Е.С. Обоснование состава смесового олефинового модификатора нефтяных окисленных битумов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов // Научно-практическая конференция «Нефтепереработка – 2010», Уфа. – 2010. – С.160-162.
43. Ганеева, Ю.М. Формирование и природа надмолекулярных структур в окисленных битумах / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова // Мат-лы научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2011». – Уфа, 2011. – С.107-108.
44. Ganeeva, Yu.M. Standoff characterization of high-molecular components of oil disperse systems / Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, G.V. Romanov, N.Yu Bashkirtseva, M.K. Rafailov // Proceedings of SPIE - the International Society for Optical Engineering, Baltimore, USA.- 2012. - V. 8373. - Article number 83732J.
45. Ганеева, Ю.М. Надмолекулярная структура асфальтенов и ее влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова // Сборник тезисов докладов и сообщений XX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола: ПШТУ, 2013. – С.77.
46. Tukhvatullina, A.Z. A Study on the Mechanisms of Oil Formation in Carbonates / A.Z. Tukhvatullina, T.N. Yusupova, Yu.M. Ganeeva, E.E. Barskaya, G.V. Romanov, R.K. Hairetdinov, R.H. Muslimov // GeoConvention 2013: Integration, Calgary, Alberta, Canada. - 2013. - http://www.geoconvention.com/uploads/2013abstracts/031_GC2013_A_Study_on_the_Mechanisms_of_Oil_Formation_in_Carbonate.pdf
47. Romanov, G.V. Integrated Geochemical Studies to Monitor Processes in a Mature Oil Field after Peak Oil Production / G.V. Romanov, T.N. Yusupova, Yu. M. Ganeeva, E.E. Barskaya // GeoConvention 2013: Integration, Calgary, Alberta, Canada, 2013. - http://www.geoconvention.com/uploads/2013abstracts/147_GC2013_Integrated_Geochemical_Studies.pdf.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 2А, оф. 022
Тел: 295-30-36, 564-77-41, 564-77-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 01.11.2013 г. Печ.л. 2,7
Заказ № К-7323. Тираж 130 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*